MENU SEARCH INDEX DEMAJIL <u>Japanese</u>

1/1

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-066018

(43)Date of publication of application: 03.03.2000

(51)Int.CI.

GO2B 5/20 GO2B

5/00 GO2B 5/02 G02F 1/1335

(21)Application number: 10-237283

(71)Applicant:

**TORAY IND INC** 

(22)Date of filing:

24.08.1998

(72)Inventor:

**TSUKAMOTO JUN** 

**TOMITA FUMIO** 

**KAJITA JUNJI** 

## (54) COLOR FILTER CONSISTING OF HIGH-RESISTANCE RESIN BLACK MATRIX AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE **USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal display device which hardly gives rise to display unevenness and residual images and color filters used for the same.

SOLUTION: (A) The electric resistance of the black matrices of the color filters which are provided with the black matrices on a transparent substrate and arrayed with a plurality of coloring layers consisting of three primary colors is  $\geq$ 109  $\Omega$ /cm and (B) the spacers are fixed onto the black matrices or non-display parts of the substrate formed with the color filters. The resin of the black matrices is a black coating compsn. contg. any among at least a polyimide resin, epoxy resin, acrylic resin and polyester resin. The light shielding agent of the black matrices is titanium black.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

24.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-66018 (P2000-66018A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

| (51) Int.Cl.7 |                              | 識別記号                |  | FΙ      |         |               | テーマ:  | コート・(参考) |
|---------------|------------------------------|---------------------|--|---------|---------|---------------|-------|----------|
| G 0 2 B       | 5/20                         | 101                 |  | G 0 2 B | 5/20    | 101           | 2 H   | 1042     |
|               | 5/00                         |                     |  |         | 5/00    | 1             | 3 2 H | 1048     |
|               | 5/02                         |                     |  |         | 5/02    | 1             | 3 2 H | 1091     |
| G 0 2 F       | 1/1335                       | 505                 |  | G 0 2 F | 1/1335  | 505           |       |          |
|               |                              |                     |  | 審査請求    | 未請求     | 請求項の数10       | OL    | (全 8 頁)  |
| (21)出願番号      | 4                            | <b>持顧平10-237283</b> |  | (71)出願人 | 0000031 | 159           |       |          |
|               |                              |                     |  |         | 東レ株式    | 式会社           |       |          |
| (22)出願日       | 22)出願日 平成10年8月24日(1998.8.24) |                     |  |         | 東京都中    | 中央区日本橋室町      | 72丁目: | 2番1号     |
|               |                              |                     |  | (72)発明者 | 塚本 i    | 蓌             |       |          |
|               |                              |                     |  |         | 滋賀県     | 大津市園山一丁目      | 1番1+  | 身 東レ株    |
|               |                              |                     |  |         | 式会社社    | 式会社遊賀事業場内     |       |          |
|               |                              |                     |  | (72)発明者 | 富田      | 文雄            |       |          |
|               |                              |                     |  |         | 滋賀県     | 大津市園山一丁目      | 11番1+ | 東レ株      |
|               |                              |                     |  |         | 式会社社    | 效賀事業場内        |       |          |
|               |                              |                     |  | (72)発明者 | 梶田 8    | <b>站司</b>     |       |          |
|               |                              |                     |  |         | 滋賀県フ    | 大津市園山一丁目      | 1番1号  | 身 東レ株    |
|               |                              |                     |  |         | 式会社社    | <b>設賀事業場内</b> |       |          |
|               |                              |                     |  |         | 最終頁に続く  |               |       |          |

(54) 【発明の名称】 高抵抗樹脂プラックマトリクスからなるカラーフィルター、およびこれを用いた液晶表示装置

## (57)【要約】

【課題】表示ムラや残像が生じにくい液晶表示装置、及びこれに用いるカラーフィルターを提供する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上にブラックマトリックスを設け、さらに3原色からなる着色層を複数配列したカラーフィルターにおいて、(A)該ブラックマトリックスの電気抵抗が $10^9\Omega \cdot c$  m以上であり、(B)スペーサーがカラーフィルターを形成した基板のブラックマトリックス上およびまたは非表示部に固定されていることを特徴とする液晶表示用カラーフィルター。

1

【請求項2】スペーサーが樹脂膜のパターニングによって形成され、1層または複数の樹脂層からなることを特 10 徴とする請求項1に記載のカラーフィルター。

【請求項3】スペーサーが3原色からなる着色層の積層により形成されたことを特徴とする請求項1または2に記載のカラーフィルター。

【請求項4】ブラックマトリックスが樹脂とそれに分散された遮光剤からなることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載のカラーフィルター。

【請求項5】ブラックマトリックスの遮光剤が金属酸化物、金属窒酸化物、複合金属化合物であり、樹脂が感光性樹脂または非感光性樹脂を成分とする黒色被覆組成物からなることを特徴とする請求項4に記載のカラーフィルター。

【請求項6】ブラックマトリックスの樹脂が少なくともポリイミド系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂のいずれかを含有する黒色被覆組成物であることを特徴とする請求項4または5に記載のカラーフィルター。

【請求項7】ブラックマトリックスの遮光剤がチタンブラックであることを特徴とする請求項4~6の何れかに記載のカラーフィルター。

【請求項8】ブラックマトリックスの遮光剤がマンガン酸化物であることを特徴とする請求項4~6の何れかに記載のカラーフィルター。

【請求項9】一方の基板が透明基板上にブラックマトリックスを儲け、さらにその上に着色層を複数配列したカラーフィルターであり、もう一方の基板がスイッチング素子を有する画素電極を二次元状に形成してなるスイッチングアレイ基板である一対の基板により、該基板の間隔を固定スペーサーを介して、液晶層が挟持された構造を持つカラー液晶表示装置において、請求項1~8の何40れかに記載のカラーフィルターを用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項10】液晶表示がインプレーンスイッチング方式によって表示されることを特徴とする請求項9に記載の液晶表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高抵抗樹脂ブラックマトリックス用組成物、および該ブラックマトリックス使用のカラーフィルターおよびかかるカラーフィルタ 50

ーと固定スペーサーを有する液晶表示装置に関する。

【0002】液晶表示装置は、液晶の電気光学応答を用いることにより、画像や文字の表示や、情報処理などに用いられるものであり、具体的には、パソコン、ワードプロセッサー、ナビゲーションシステム、液晶テレビ、ビデオなどの表示画面や、液晶プロジェクター、液晶空間変調素子などに用いられる。

#### [0003]

【従来の技術】従来の液晶表示装置の構造は、基本的にはブラックマトリックスを有する電極基板と、透明基板上に透明導電膜を形成した対向電極基板、および前記2枚の基板間に挟まれた液晶層からなるものである。特に、これら液晶表示装置を用いてカラー表示を行うには、ブラックマトリックスに加え、色選択性を有するには、ブラックマトリックスに加え、色選択性を有する方にないる。該液晶層には前もって所定の構造を取らせ、2枚の基板間にスペーサーを介在させて電極間隔を保持し、この電極間に印加された電界によって構造が制御される。この構造変化にともなって液晶層を透過する光量が調節されることによって表示が行われる。所定の液晶構造としては、現在Twisted Nematic (TN)構造と呼ばれる液晶構造、すなわち厚み方向にわたってねじれた構造をとらせる方式が最も一般的である。

#### [0004]

20

30

【発明が解決しようとする課題】液晶表示の課題の一つとして表示ムラがある。特に、特開平7-159786にあるようなインプレーンスイッチング(IPS)と呼ばれる方式では、狭ギャップ化に伴ってギャップばらつきによる表示むらが発生しやすくなる。また、本方式特有の液晶配向がブラックマトリックスの影響を受けて乱れることがあり、表示むらや残像の原因となる。すなわち、IPS方式では液晶分子を電極基板に並行に配向させるとともに、一方の基板上にのみ櫛形状の電極を対向させて形成し、対向電極間に電界を加えることによって透過光量を調節するが、電界が液晶層面内方向に印加される本方式では対向基板のブラックマトリックスの電気抵抗が低いと、電界が正常に印加されず、そのために液晶配向が正常に制御できなくなる。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため に本発明は次の構成を有する。

【0006】(1)基板上にブラックマトリックスを設け、さらに 3 原色からなる着色層を複数配列したカラーフィルターにおいて、(A)該ブラックマトリックスの電気抵抗が  $10^9$   $\Omega$  · c m以上であり、(B) スペーサーがカラーフィルターを形成した基板のブラックマトリックス上およびまたは非表示部に固定されていることを特徴とする液晶表示用カラーフィルター。

#### [0007]

【発明の実施の形態】本発明の液晶表示素子に使用する

カラーフィルターは、透明基板上にブラックマトリツクスを設け、さらにその上に3原色からなる着色そうを複数配列したものである。カラーフィルターは3原色からなる各着色層により被覆された画素を一絵素とし、多数の絵素によって構成されている。ブラックマトリックスは、各画素間に配列された遮光領域を示し、液晶表示素子の表示コントラストを向上させるために設けられている。ブラックマトリツクスの遮光性は一般にOD(optic al density)値で示され、入射光強度 I。が試料を透過した後の透過光強度がIである時、下式のように表される。

#### [0008]

$$OD値 = log_{i0} (I_0/I)$$
 (1)

OD値は、例えば顕微分光器 (大塚電子製MCPD2000) を 用いて上記の関係式より求められる。

【0009】ブラックマトリックスは、波長430~640nmの可視光域においてがOD値が2.5以上であることが好ましい。より好ましくは3.5以上、さらに好ましくは4.0以上である。OD値が2.5以下である場合、液晶駆動時の表示のコントラストが低下し、表20示品位が著しく低下する。ブラックマトリックスにより十分に遮光されず、液晶表示装置内に形成された薄膜トランジスター等に光が入射した場合、薄膜トランジスタの誤動作を生じる場合がある。より好ましくは3.5以上が使用される。

【0010】本発明でブラックマトリックス用遮光剤として好ましく使用される素材は、チタン酸化物、チタン窒酸化物、鉄酸化物、ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガン酸化物、などの金属酸化物、およびそれらの複合酸化物、銅硫化物、銀硫化物、、鉄硫化物、などの金属硫化物、および各種顔料など、それ自体の電気抵抗が高いものであり、高分子中に分散された薄膜の抵抗が10°Ω・cm以上となることが必要である。それ以下であると、液晶駆動用に印加された電界がブラックマトリックスに感応して乱れ、液晶配向の乱れ、残像発生の原因となる。

【0011】従来からブラックマトリックス用遮蔽剤としてカーボンブラックが使用されているが、カーボンブラックは遮光性は高いものの、電気抵抗が低い。カーボブラックの組成比率を減少させることによって高抵抗化 40を図ることは可能であるが、その際には高い遮光性を保てないという課題がある。

【0012】ブラックマトリックスの電気抵抗  $(\rho)$  は ガードリング付きの3端子法で黒色被覆膜(電極面積 (S)、遮光膜厚 (d))の上下に設けられた電極面に 電圧 (V)を印加し、流れた電流 (I)から、次式を用いて求められる。

[0013]

 $\rho = (V/I) \cdot (S/d) \tag{2}$ 

4

また、上記の方法で測定が困難な場合には、ブラックマトリックスを構成するストライプ状の黒色被覆膜上に平行する2本の電極を設け、2本の電極間隔(D)、黒色被覆膜の厚みと、幅(それぞれT、W)、および電極間の印加電圧(V)、電流(I)から次式を用いて求めてもよい。

[0014]

 $\rho = (V/I) \cdot (T \cdot W/D) \tag{3}$ 

10 特に、電気抵抗が高い遮光剤としては、酸化チタン(TixOy、一般にx/yは1/2より大)、チタン酸窒化物(TixNyOz)を用いた高抵抗遮蔽膜が好ましく用いられる。本発明に使用されるチタンブラックの一次粒子径は100nm以下、より好ましくは60nm以下が好ましい。一次粒子径は、電子顕微鏡による算術平均により求めることができる。またこれらの遮光剤が分散された薄膜内に、電気抵抗、色度の調整のために着色顔料、染料を加えてもよい。

【0015】ブラックマトリックスの樹脂剤または結着 剤として使用される高分子材料としては、エポキシ系樹 脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系 樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ゼラ チンなどの感光性または非感光性の材料が好ましく用い られる。感光性の樹脂としては、光分解型樹脂、光架橋 型樹脂光重合型樹脂などのタイプがあり、特に、エチレ ン不飽和結合を有するモノマ、オリゴマまたはポリマと 紫外線によりラジカルを発生する開始剤とを含む感光性 組成物、感光性ポリアミック酸組成物などが好適に用い られる。非感光性の樹脂としては、上記の各種ポリマな どで現像処理が可能なものが好ましく用いられるが、透 明導電膜の成膜工程や液晶表示素子の製造工程でかかる 熱に耐えられるような耐熱性を有する樹脂が好ましく、 また、液晶表示素子の製造工程で使用される有機溶剤へ の耐性を持つ樹脂が好ましいことから、ポリイミド系樹 脂が特に好ましく用いられる。

【0016】ポリイミド系樹脂の中でも、ポリイミド樹脂、ケイ素含有ポリイミド樹脂、ポリイミドシロキサン樹脂、ポリマレイミド樹脂等のポリイミド系樹脂であることが好ましい。これらの樹脂の前駆体樹脂とチタンブラックから製造される塗液は保存安定性に優れ、また得られたブラックマトリックスは平坦性、塗布性、耐熱性の点ですぐれている。

【0017】ポリイミド系高分子膜は例えば、前駆体としてのポリアミック酸を加熱閉環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常一般式(1)で表される構造単位を主成分とする。

[0018]

【化1】

- [CO-R1-CONH-R2-NH] -

(COOH) n

ここで一般式(1)のnは0あるいは1~4の数である。R'は酸成分残基であり、R'は少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基を示す。耐熱性の面から、R'は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6から30の3価または4価の基が好ましい。R'の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフォン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンチル基などから誘導された基が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0019】 $R^2$ は少なくなくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基を示す。耐熱性の面から、 $R^2$ は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ 20炭素数6から30の2価の基が好ましい。 $R^2$ の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ジフェニルスルフォン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルフォン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルメタン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、シクロヘキシルメタン基などから誘導された基が挙げられるがこれらに限定されるものではない。一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーは $R^1$ 、 $R^2$ がこれらの内各々1個から構成されていても良いし、各々2種以上から構成される共重合体であっ 30ても良い。

【0020】一般に樹脂ブラックマトリックスの塗液は基板上に、ディップ法、ロールコータ法、スピナー法、ダイコーティング法、ワイヤーバーによる方法などによって塗布され、この後、オーブンやホットプレートを用いて加熱乾燥および硬化を行う。加熱条件は、使用する樹脂、溶媒、塗布量により異なるが、通常50~400℃で、1~300分加熱することが好ましい。

【0021】電気抵抗は、それらの遮光材と樹脂分散材または結合剤として使用する樹脂の体積比率にも依存する。遮光材/ポリイミド樹脂の重量組成比では、90/10~40/60の範囲が高抵抗かつ高いOD値を有する上で好ましい。重量比率が90/10以上となると、電気抵抗が低下する。また、40/60以下となるとOD値が急激に低下する。ただし、ブラックマトリックスの色度調整等のために、電気抵抗やOD値が低下しない範囲で遮光材の一部を他の顔料に代えることも可能である。

【0022】以下に本発明の具体例としてポリイミド樹脂/チタンプラックからなるブラックマトリックスの形 50

成方法について述べる。本発明におけるポリイミド樹脂前駆体としてのポリアミック酸は、上記(1)で表される構造単位を主成分とする。遮光剤が分散されたポリアミック酸膜を湿式エッチングによりパターン加工を行う場合、前駆体の分子量が大き過ぎると、現像に要する時間が長くなり過ぎるという問題がある。このため通常重合度は、5から1000の範囲にすることが望ましい。【0023】次に、上記のチタンブラックが分散されたポリアミック酸膜を、化学処理または加熱処理し、イミド環やその他の環状構造を有するポリマ(ポリイミド、ポリアミドイミド)となすことによりチタンブラックが分散されたポリイミド膜が得られる。このほか、ポリアミック酸エステルなどからポリイミド膜を得ることもできる。

【0024】ブラックマトリクス用の樹脂がポリイミドの場合、ペースト溶媒としては、通常、Nーメチルー2ーピロリドン、N, Nージメチルアセトアミド、N, Nージメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、γーブチロラクトンなどのラクトン系極性溶媒などが好適に使用される。

【0025】樹脂ブラックマトリクスの製法としては、ペーストを透明基板上に塗布・乾燥した後に、パターニングを行う。ペーストを塗布する方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スピナー法、ダイコーティング法、ワイヤーバーによる方法などが好適に用いられ、この後、オーブンやホットプレートを用いて加熱乾燥(セミキュア)を行う。セミキュア条件は、使用する樹脂、溶媒、ペースト塗布量により異なるが、通常60~200℃で1~60分加熱することが好ましい。

【0026】このようにして得られたペースト被膜は、樹脂が非感光性の樹脂である場合は、その上にポジ型フォトレジストの被膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合は、そのままかあるいは酸素遮断膜を形成した後に、露光・現像を行う。必要に応じて、ポジ型フォトレジストまたは酸素遮断膜を除去し、また、加熱乾燥(本キュア)する。本キュア条件は、前駆体からポリイミド系樹脂を得る場合には、塗布量により若干異なるが、通常200~300℃で1~60分加熱するのが一般的である。以上のプロセスにより、透明基板上に額縁を有するブラックマトリクスが形成される。

【0027】本発明で用いられる樹脂ブラックマトリクスの膜厚は、好ましくは $0.5\sim1.5\mu$ m、より好ましくは $0.8\mu$ m~ $1.2\mu$ mである。後述するように樹脂ブラックマトリクスの膜厚は液晶表示素子のセルギャップを確保する上で重要であり、膜厚が $0.5\mu$ mよ

りも薄い場合は、十分なセルギャップの確保が難しくなり、また、遮光性が不十分になることからも好ましくない。また、膜厚が $1.5\mu$ mよりも厚い場合は、遮光性は確保できるものの、カラーフィルタの平坦性が犠牲になり易く、段差が生じ易い。表面段差が生じた場合、カラーフィルタ上部に透明導電膜や液晶配向膜を形成させても段差は殆ど軽減されず、液晶配向膜のラビングによる配向処理が不均一になったり、セルギャップにバラッキが生じたりして、液晶表示素子の表示品位が低下する。表面段差を小さくするためには、着色層上に透明保護膜を設けることが有効であるが、カラーフィルタの構造が複雑になり、製造コストが高くなる点では不利である。

【0028】本発明の液晶表示装置用基板上には、液晶層のギャップ間隔をより精度よく制御するために固定されたスペーサーを形成される。固定されたスペーサーとは、特開平4-318816に示されるように液晶表示装置用基板の特定の場所に固定され、液晶表示装置を作製した際に対向基板と接するものである。これにより対向基板との間に、一定のギャップが保持される。このギ20ャップに、液晶が注入される。固定されたスペーサーを配することにより、ギャップ間隔をより精度よく制御だけでなく、液晶表示装置の製造工程において球状スペーサーを散布する工程や、シール剤内にロッド状のスペーサーを混練りする工程を省略することができるという利点がある。

【0029】固定されたスペーサーの形成は、フォトリソグラフィーや印刷、電着などの方法によって行われる。スペーサーを容易に設計通りの位置に形成できるので、フォトリソグラフィーによって形成することが好ま 30 しい。スペーサーはカラーフィルターの着色層を形成する時にそれらの着色層を積層しながら形成させても良いし、着色層形成後に設けてもよい。以下に、3原色の着色層を形成する際にそれらの着色層3層を積層して固定スペーサーを設けた場合について述べる。

【0030】上記の方法で作製された樹脂ブラックマトリクス間には、通常(20~200) $\mu$ m×(20~300) $\mu$ mの開口部が設けられるが、この開口部を少なくとも被覆するように3原色からなる着色層が複数配列される。加色法によりカラー表示を行う場合は、赤(R) 緑(C) 青(R)の3原色が選ばれ、減免法

(R)、緑(G)、青(B)の3原色が選ばれ、減色法によりカラー表示を行う場合は、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の3原色が選ばれる。一般には、これらの3原色を含んだ要素を1単位としてカラー表示の絵素とすることができる。着色層には、着色剤により着色された樹脂が用いられる。

【0031】着色層に用いられる着色剤としては、有機 顔料、無機顔料、染料などを好適に用いることができ、 さらには、紫外線吸収剤、分散剤、レベリング剤などの 種々の添加剤を添加しても良い。有機顔料としては、フ タロシアニン系、アジレーキ系、縮合アゾ系、キナクリドン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系が 好適に用いられる。

8

【0032】着色層に用いられる樹脂としては、エポキ シ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエス テル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹 脂、ゼラチンなどの感光性または非感光性の材料が好ま しく用いられ、着色剤をこれらの樹脂中に分散あるいは 溶解させて着色することが好ましい。感光性の樹脂とし ては、光分解型樹脂、光架橋型樹脂光重合型樹脂などの タイプがあり、特に、エチレン不飽和結合を有するモノ マ、オリゴマまたはポリマと紫外線によりラジカルを発 生する開始剤とを含む感光性組成物、感光性ポリアミッ ク酸組成物などが好適に用いられる。非感光性の樹脂と しては、上記の各種ポリマなどで現像処理が可能なもの が好ましく用いられるが、透明導電膜の成膜工程や液晶 表示素子の製造工程でかかる熱に耐えられるような耐熱 性を有する樹脂が好ましく、また、液晶表示素子の製造 工程で使用される有機溶剤への耐性を持つ樹脂が好まし いことから、ポリイミド系樹脂が特に好ましく用いられ る。

【0033】着色層を形成する方法としては、着色ペーストを樹脂ブラックマトリクスを形成した基板上に塗布・乾燥した後に、パターニングを行う。着色剤を分散または溶解させ着色ペーストを得る方法としては、溶媒中に樹脂と着色剤を混合させた後、三本ロール、サンドグラインダー、ボールミル等の分散機中で分散させる方法などがあるが、この方法に特に限定されない。

【0034】着色ペーストを塗布する方法としては、黒色ペーストの場合と同様、ディップ法、ロールコータ法、スピナー法、ダイコーティング法、ワイヤーバーによる方法などが好適に用いられ、この後、オーブンやホットプレートを用いて加熱乾燥(セミキュア)を行う。セミキュア条件は、使用する樹脂、溶媒、ペースト塗布量によりことなるが通常60~200℃で1~60分加熱することが好ましい。

【0035】このようにして得られた着色ペースト被膜は、樹脂が非感光性の樹脂である場合は、その上にポジ型フォトレジストの被膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合は、そのままかあるいは酸素遮断膜を形成した後に、露光・現像を行う。必要に応じて、ポジ型フォトレジストまたは酸素遮断膜を除去し、また、加熱乾燥(本キュア)する。本キュア条件は、樹脂により異なるが、前駆体からポリイミド系樹脂を得る場合には、通常200~300℃で1~60分加熱するのが一般的である。以上のプロセスにより、ブラックマトリクスを形成した基板上にパターニングされた着色層が形成される。

さらには、紫外線吸収剤、分散剤、レベリング剤などの 【0036】上記のように樹脂ブラックマトリクスを形種々の添加剤を添加しても良い。有機顔料としては、フ 50 成した基板上に第1色目の着色層を全面にわったて形成

した後に、不必要な部分をフォトリソグラフィ法により 除去し、所望の第1色目の着色層のパターンを形成す る。この場合、樹脂ブラックマトリクスの開口部を少な くとも被覆する部分と着色層の積層によりスペーサーを 形成する部分に着色層を残す。着色層の積層によりスペ ーサーを形成する部分は表示領域内のマトリクス上およ び表示領域周辺部に設けられた額縁上の双方である。第 2色目、第3色目も同様な操作を繰り返し、樹脂ブラッ クマトリクスの開口部上には1層の着色層が、また、ス ペーサーには3層の着色層が残るように着色層を形成す る。開口部上の着色層とスペーサーを形成する着色層と は連続していても、また、分離されていても差支えな い。ただし、カラーフィルタ上に形成するITO膜を開 口部上の着色層とスペーサー間で断線させ、カラーフィ ルタ側と対向基板との導通を防止する場合は、開口部上 の着色層とスペーサーを形成する着色層とは分離・分画 されている方が好ましい。

【0037】 3原色の着色層の膜厚は、特に限定されないが、1層当たり $1\sim3$   $\mu$  mであることが好ましく、この場合の3原色の着色層の各膜厚の合計は、 $3\sim9$   $\mu$  m となる。合計膜厚が3  $\mu$  mよりも小さい場合には、十分なセルギャップが得られず、また、9  $\mu$  mを越える場合には、着色層の均一塗布が難しくなり、さらにカラーフィルタ上に形成される透明導電膜の信頼性が低下し、好ましくない。

【0038】本発明のカラーフィルタを用いてセルギャップを保持した場合は、例えば、3原色としてR、G、Bを選んだ場合、Rに対してはG+B+Bk(樹脂ブラックマトリクス)の膜厚が、Gに対してはB+R+Bkの膜厚が、また、Bに対してはR+G+Bkの膜厚が液 30晶表示素子におけるセルギャップに相当することになる。

【0039】着色層を形成するペーストにおいて着色剤の分散性を上げたり、均一塗布などを目的としてレベリング性を向上させた場合には、3原色からなる着色層の積層により形成されたスペーサー高さは、画素部における3原色の着色層の各膜厚の合計よりも小さくなる。すなわち、セルギャップはRに対してはG+B+Bkの膜厚よりも小さくなり、同様にGに対してはB+R+Bk、また、Bに対してはR+G+Bkの膜厚よりも小さくなる。

【0040】本発明における3原色からなる着色層の積層により形成されたスペーサーが樹脂ブラックマトリクス上および額縁上に形成されるが、スペーサーの面積や配置場所は液晶表示素子を作成する場合にカラーフィルタと対向するアクテイブマトリクス基板の構造に大きく影響を受ける。そのため対向する透明電極基板側の制約がない場合は、スペーサーの面積や配置場所は、特に限定されないが、画素のサイズを考えた場合、表示領域内のマトリクス上に設けられるスペーサーひとつ当たりの50

面積は、 $10 \mu m^2 \sim 1000 \mu m^2$  であることが好ましい。 $10 \mu m^2$  よりも小さい場合は、精密なパターンの形成や積層が難しく、また、 $1000 \mu m^2$  よりも大きい場合は、スペーサー部の形状にもよるがブラックマトリクス上に完全に配置することが難しくなる。また、表示領域周辺部に設けられた額縁上のスペーサーの面は、 $10 \mu m^2$  以上であれば特に限定されるものでない。表示領域内のマトリクス上に設けられるスペーサーとは面積を変えることも、単位面積当たりの数を変えることも可能である。液晶表示素子を製造する際のカラーフィルタと透明電極基板との貼り合わせ条件にもよるが、例えば、表示領域内のマトリクス上に設けられるスペーサーよりも面積を大きくしても差支えない。

10

【0041】また、本発明では、透明電極基板がカラー フィルタのスペーサーと接触する部位に絶縁膜を形成す ることが好ましい。スペーサー上にも均一に透明導電膜 が形成されており、対向基板である透明電極基板側の透 明導電膜や回路と極く薄い配向膜を挟んで近接・接触 し、電気的に短絡してしまう危険が大きい。スペーサー と接触する部位の絶縁膜は、抵抗値の大きい無機酸化物 あるいはポリマーから選ばれる。無機酸化物としては例 えば、SiNx(シリコンナイトライド)、SiOz (シリコンオキサイド)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ)、T aOx (タンタルオキサイド)、MoOx (モリブデン オキサイド)、СггО。 (クロムオキサイド)、Ті Oz (チタニア)、ZrOz (ジルコニア)、CeOz (セリウムオキサイド)、MgO(マグネシウムオキサ イド)、BeO(ベリリウムオキサイド)などであり、 ポリマーとしてはポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル 樹脂など絶縁性を保ち、液晶に不溶ならば何でもよい。 【0042】スペーサーと接触する部位の絶縁膜は、T FTの形成工程中あるいは別途設けられた工程で設置す る。絶縁膜の設置位置は、表示のための開口部を除いて 任意に選べる。TFT上でも配線上でも、また、額縁上 でも、絶縁面積としてはスペーサーの面積より大きくし て位置ズレが多少起こっても導通しないよう配慮する。

以上のアクティブマトリクス基板側への絶縁膜の設置により、カラーフィルタのスペーサーとアクティブマトリクス基板との導通の危険性をより確実に回避することができる本発明においては、基板上に樹脂ブラックマトリックスを形成した後、または固定されたスペーサーを配した後に、オーバーコート膜を形成する方法も好ましく用いられる。

【0043】加熱硬化後の該オーバーコートの厚みは、凹凸のある基板上に塗布された場合、オーバーコート剤のレベリング性により、凹部(周囲より低い部分)では厚く、凸部(周囲より高い部分)では薄くなる傾向がある。本発明においてのオーバーコートの厚みには、特に制限がないが、 $0.01\sim5~\mu$ m、好ましくは $0.03\sim4~\mu$ m、さらに好ましくは $0.04\sim3~\mu$ mである。

#### [0044]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 【0045】実施例1

(樹脂ブラックマトリクスの作製)  $\gamma$  ーブチロラクトン (3825g) 溶媒中で、ピロメリット酸二無水物 (149.6g)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (225.5g)、3、3´ージアミノジフェニルスルフォン (69.5g)、4、4´ージアミノジフェニルエーテル (210.2g)、ビスー3ー (アミノプロピル)テトラメチルシロキサン (17.4g)を60  $\mathbb C$ 、3時間反応させた後、無水マレイン酸 (2.25g)を添加し、更に60 $\mathbb C$ 1時間反応させることによって、前駆体であるポリアミック酸溶液(ポリマー濃度15重量%)を得た。

【0046】顔料としてのチタンブラック(三菱マテリアル製12S)11.2g、前記のポリマー濃度15重量%のポリアミック酸溶液18.7g、N-メチル-2-ピロリドン57.2g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート12.9gをガラスビーズ100gとともにホモジナイザーを用い、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度14重量%の顔料分散液を得た。この時のチタンブラック/ポリイミド樹脂の重量比率は80/20であった。

【0047】顔料分散液27.5gに、前記のポリマー濃度15重量%ポリアミック酸溶液3.7g、y-ブチロラクトン1g、N-メチル-2-ピロリドン6g、Yルフィットアセテート1.8gを添加混合し、黒色ペーストを作製した。

【0048】本ペーストを無アルカリガラス基板上に塗布後、145℃でプリベークを行い、ポリイミド前駆体 黒色着色膜を形成した。

【0049】次に該ポリイミド前駆体黒色着色膜を形成した後、冷却し、ポジ型フォトレジストを塗布して、90℃で加熱乾燥してフォトレジスト被膜を形成した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬し、フォトレジストの現像、ポリイミド前駆体黒色着色膜のエッチングを同時に行い、開口部を形成した。エッチング後、不要となったフォトレジスト層をメチルセルソルブアセテートにて剥離した。エッチングされたポリイミド前駆体黒色着色膜を290℃に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリクスを形成した。なお、該ブラックマトリックスを形成する黒色着色膜の厚みは $0.9\mu$ mであり、0D値は3.0、電気抵抗は $2\times10$ 

【0050】 (カラーフィルターの作製) 次に、赤、 緑、背の顔料として各々Color index No.65300 Pigment 50 Red 177で示されるジアントラキノン系顔料、Color In dex No.74265 Pigment Green 36 で示されるフタロシアニングリーン系顔料、Color Index No.74160 Pigment B lue15-4で示されるフタロシアニンブルー系顔料を用意した。ポリイミド前駆体溶液に上記顔料を各々混合分散させて、赤、緑、青の3種類の着色ペーストを得た。

【0051】まず、樹脂ブラックマトリックス基板上に 青ペーストを塗布し、80℃で10分熱風乾燥し、120℃20分間セミキュアした。この後、ポジ型レジスト (Shipley "Microposit" RC100 30cp )をスピナーで塗布後、80℃で20分乾燥した。マスクを用いて露光し、アルカリ現像液(Shipley "Microposit" 351)に基板をディップし、同時に基板を揺動させながら、ポジ型レジストの現像およびポリイミド前駆体のエッチングを同時に行なった。その後、ポジ型レジストをメチルセルソルブアセテートで剥離し、さらに、300℃で30分間キュアした。着色画素部の膜厚は2.0 $\mu$ mであった。このパターニングにより青色画素の形成とともに樹脂ブラックマトリクス上および額縁上にスペーサーの1段目を形成した。

【0052】水洗後に、同様にして、赤色画素の形成とともに樹脂ブラックマトリクス上および額縁上にスペーサーの2段目を形成した。赤色画素部の膜厚は、1.8  $\mu$  mであった。

【0053】さらに水洗後に、同様にして、緑色画素の 形成とともに樹脂ブラックマトリクス上および額縁上に スペーサーの3段目を形成し、カラーフィルタを作成し た。緑色画素部の膜厚は、1.9 μ mであった。

【0054】着色層の積層により樹脂ブラックマトリクス上および額縁上に設けられたスペーサー部の面積は、一個当たり約 $100\mu$ m²であった。スペーサーの高さ(樹脂ブラックマトリクスおよび額縁上の着色層 3 層分の厚さ)は、 $5.0\mu$ mであり、これは着色層の各膜厚の合計( $5.7\mu$ m)よりも低い。なおスペーサーは、1 画素に 1 個の割合で画面内に設けた。また画面周辺に樹脂ブラックマトリクスで形成した額縁上にも画面内と同様な密度で色重ねによるスペーサーを設けた。

【0055】(カラー液晶表示素子の作製)上記カラーフィルタ上にスパッタリング法によりITO膜をマスク成膜した。ITO膜の膜厚は、1500オングストロームであり、表面抵抗は20Ω/□であった。このITO膜上にポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。

【0056】一方、TFT(薄膜トランジスタ)素子を備えた透明電極基板を作製し、カラーフィルタ同様にポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。

【0057】配向膜を設けたカラーフィルタと薄膜トランジスタ素子を備えた透明電極基板とをシール剤を用いて貼り合わせた後に、シール部に設けられた注入口から液晶を注入した。液晶の注入は、空セルを減圧下に放置

(8)

後、注入口を液晶槽に浸漬し、常圧に戻すことにより行った。液晶を注入後、注入口を封止し、さらに偏光板を 基板の外側に貼り合わせセルを作成した。得られた液晶 表示素子は、表示の均一性に優れた良好な表示品位のも のであった。

# 【0058】実施例2

(樹脂ブラックマトリクスの作製) 実施例 1 と同様の方法で樹脂ブラックマトリックスを作製した。樹脂ブラックマトリックスの厚みは  $0.9 \mu m$ であり、0 D値は 3.0、電気抵抗は  $2 \times 10^{10} \Omega \cdot c$  mであった。

【0059】(カラーフィルターの作製)上記で得られた樹脂ブラックマトリックスに実施例1と同様の方法で赤、青、緑3原色からなる着色層と固定スペーサーを形成し、カラーフィルターを作製した

(カラー液晶表示素子の作成)実施例1と異なり、カラーフィルター上にはITO膜を設けずに直接、配向膜を塗布しラビング処理を行い、一方の基板とした。。

【0060】一方、TFT素子を備えた電極基板側には、各画素において基板と平行な方向に電圧印加ができるような対向する櫛形電極群を作製し、表面上に配向膜を塗布しラビング処理を行った。これらの2枚の基板をシール剤を用いて貼り合わせた後、シール部に設けられた注入口から液晶を注入し、偏光板を基板の外側に貼り合わせすることによって、IPS方式による液晶表示器を作製した。得られた液晶表示素子は、表示の均一性に優れた良好な表示品位のものであった。

# 【0061】比較例1

y-7チロラクトン(3825g)溶媒中で、ピロメリット酸二無水物(149.6g)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(225.5g)、3,3'-ジ30 アミノジフェニルスルフォン(69.5g)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(<math>210.2g)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(<math>17.4g)を60℃、3時間反応させた後、無水マレイン酸(2.25g)を添加し、更に60℃1時間反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度15重量%)を得た。

【0062】黒色顔料としてのカーボンブラック(三菱\*

\* 化学製MA-77) 7.3 g、前記のポリマー濃度15 重量%のポリアミック酸溶液44.8 g、N-メチルー 2-ピロリドン35g、3-メチル-3-メトキシブチ ルアセテート12.9 gをガラスビーズ100gととも にホモジナイザーを用い、7000 r pmで30分間分 散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度 14重量%の顔料分散液を得た。用いたカーボンブラックの一次粒子径は23 nmであった。この時のカーボンブラックク/ポリイミド樹脂の重量比率は52/48であっ 10 た。

14

【0063】顔料分散液57.2gに、N-メチル-2-ピロリドン36.4g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート6.4gを添加混合し、黒色ペーストを作製した。本ペーストを用いて実施例1と同様のフォトリソグラフィー法によってブラックマトリックスを作製した。

【0064】得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは $1\mu$ mであり、OD値は3.2であったが、電気抵抗は $1\times10^3\Omega$ ・cmと低かった。

【0065】さらに、上記ブラックマトリックスの開口部に実施例1と同様の方法で赤、青、緑3原色の着色層を形成した。ただし、固定スペーサーは設けなかった。また、カラーフィルター表面にはITO膜を被覆せず実施例2と同様に配向膜を塗布してラッピング処理を行った。このようにして得られたカラーフィルター基板と、TFT素子を備えた櫛形電極群からなる実施例2と同様の電極基板を、従来のビーズスペーサーを介してシール剤で張り合わせてセルを作製した。その後注入口から液晶を充填することによって、IPS方式による液晶表示装置を作製した。しかし、本表示装置は表示には実施例2ではなかった表示ムラや残像の発生が見られた。

# [0066]

【発明の効果】本構成による高抵抗ブラックマトリック スと固定スペーサーとの組み合わせによって、液晶表示 器、特にインプレーン・スイッチングによる液晶表示器 においてむらのない均一な表示を得ることが可能とな る。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H042 AA06 AA09 AA26 2H048 BA45 BA48 BB02 BB28 BB42 2H091 FA02Y FA35Y FB02 FB12 FB13 FC01 FC22 GA03 GA07 GA08 GA11 LA16